

論文内容の要旨

論文題目 レーザ誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) による水媒体中における微粒子の直接分析に関する研究

氏名 佛坂 裕泰

1. 序論

【背景】

現在、高レベル放射性廃棄物の処分方法として最も有力な地層処分では、地下水による放射性核種の溶出に基づく地下水シナリオが主要な安全評価対象と考えられている。また、放射性核種がコロイド化する事による核種移行の促進あるいは抑制を定量的に予測することが地層処分の安全評価の信頼性を向上させると考えられている。しかし、既存の微粒子分析手法は、煩雑な前処理や長い分析時間を要し、コロイドの存在状態を変化させてしまう恐れがある。このため、迅速かつ *In-Situ* 分析可能な微粒子分析手法が必要である。レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、水中の微粒子について高感度で、微粒子だけを選択的に分析する事が可能であるという特長を有する地下水分析に適した新しい分析手法であり、その発展が望まれる。

【目的】

本研究では、1) 微粒子分析に適した LIBS 測定システムを構築すること、2) 微粒子の *In-Situ* 分析法としての LIBS の確立、3) 水溶液中における金属の固相生成および溶存金属イオンの微粒子への吸着挙動の解明を目的とする。目的遂行のために、様々な微粒子を用いてその定量性を明らかにするとともに、真性コロイド・擬似コロイドへの適用についても検討した。さらに時間分解測定により、微粒子の状態分析が可能かどうかについても検討した。

2. 水媒体中における金属微粒子の LIBS 測定

LIBS の水中懸濁微粒子に対する定量性を明らかにするために Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 Eu_2O_3 を含む懸濁水試料を調製し、ブレイクダウンスペクトルを測定した。得られたスペクトルから Al, Ca, Eu の発光強度の元素濃度依存性を検討した。測定試料としては、1 種類の微粒子のみの場合と、他の微粒子が共存する場合

の定量性を評価するために、単成分と多成分懸濁水試料を調製した。試料中の元素濃度を表1に示す。

多成分試料では、Al, Ca, Euの発光ピークが互いに分離されて同一スペクトルから観測された(図1)。また、単成分・多成分試料ともに、Al, Ca, Euの発光強度は各元素濃度に対して線形性を有しており、線形性があつた濃度領域は、単成分・多成分ともほぼ同じであつた(図2, 3)。以上実験結果より、LIBSを用いて水中懸濁金属微粒子の多成分同時定量分析が可能であることが示された。

表1 懸濁水試料中の金属濃度

	単成分系懸濁水試料		
	S-I	S-II	S-III
Al [M]	1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-2}	0	0
Ca [M]	0	1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-2}	0
Eu [M]	0	0	1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-2}
	多成分系懸濁水試料		
	M-I	M-II	M-III
Al [M]	1.0×10^{-6} - 4.0×10^{-3}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}
Ca [M]	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5} - 2.0×10^{-3}	1.0×10^{-5}
Eu [M]	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-6} - 1.0×10^{-4}

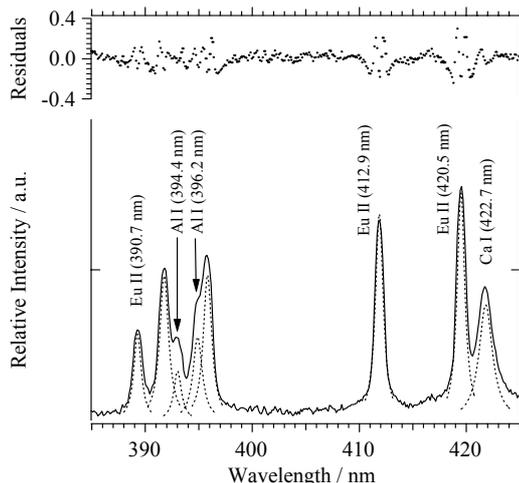


図1.多成分試料のブレイクダウンスペクトル

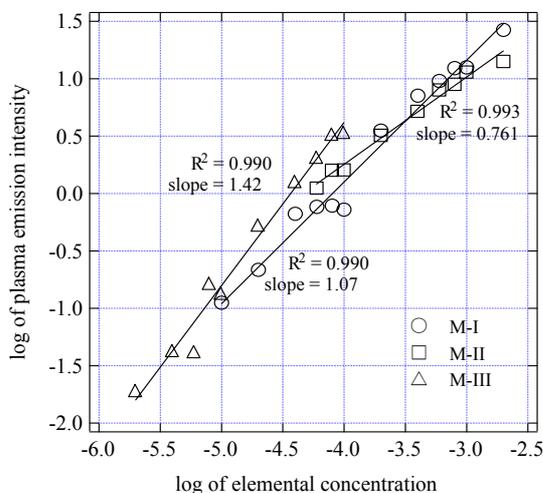


図2 多成分懸濁水試料の発光強度の金属濃度依存性

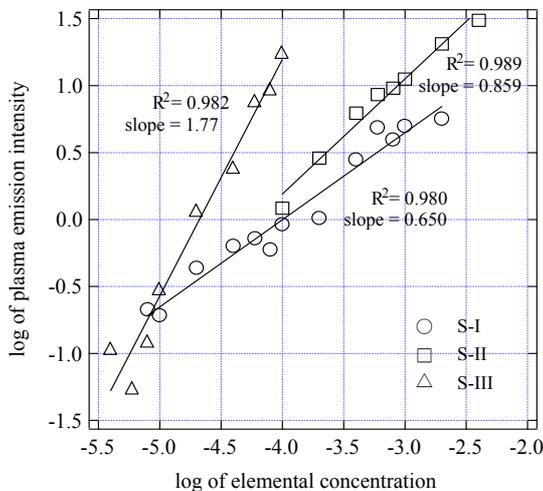


図3 単成分懸濁水試料の発光強度の金属濃度依存性

3. 水溶液中におけるEu(III)の固相生成挙動およびEu(III)イオンのTiO₂微粒子への吸着挙動の観測

LIBSによる真性コロイドおよび擬似コロイド測定のは是非を明らかにするため、Eu(III)水溶液およびEuイオンとTiO₂微粒子が共存した懸濁水(Eu(III)/TiO₂懸濁水)を調製し、ブレイクダウンスペクトルを測定した。得られたスペクトルからEuの発光強度を評価し、発光強度のpH依存性について検討した。その結果、Eu(III)水溶液のEu発光は、pH7付近から観測され、pHの上昇とともに発光強度は増強され、pH7.5以上では急激に増強された。また、この挙動は別途行なった濾過法による固相生成実験の結果と類似の挙動であつた(図4)。さらに、Eu(OH)₃の溶解度曲線(図5)とも、固相の析出pH値(7.5)に関して整合性が得られたため、

Eu(III)水溶液の発光強度のpH依存性は、Eu(III)の固相生成挙動に対応していると考えられた。これより、LIBSによって真性コロイド分析が可能であることが示された。

一方、Eu(III)/TiO₂懸濁水では、発光強度はpH4付近から観測され始め、pH6付近までは徐々に発光強度は増強され、pH8以上では急激に増強された(図6)。この、pH7以下の領域での発光強度の増強はEu(III)水溶液の結果では観測されなかった結果であり、固相生成に起因するものではない。また、Eu発光強度のpH依存性は、別途行なった濾過法による吸着実験の結果とも良く一致しており、またTiO₂表面のpzc値とも対応していることから、Eu(III)イオンのTiO₂への吸着挙動に対応しているものと考えられた。これより、LIBSにより擬似コロイド分析も可能であることが明らかになった。

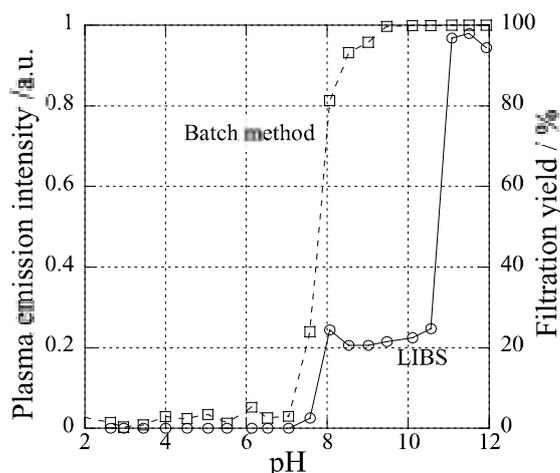


図4 Eu(III)水溶液の発光強度のpH依存性

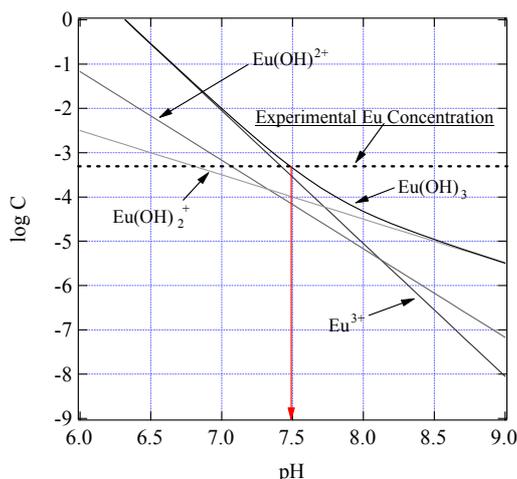


図5 水へのEu(OH)₃の溶解度曲線

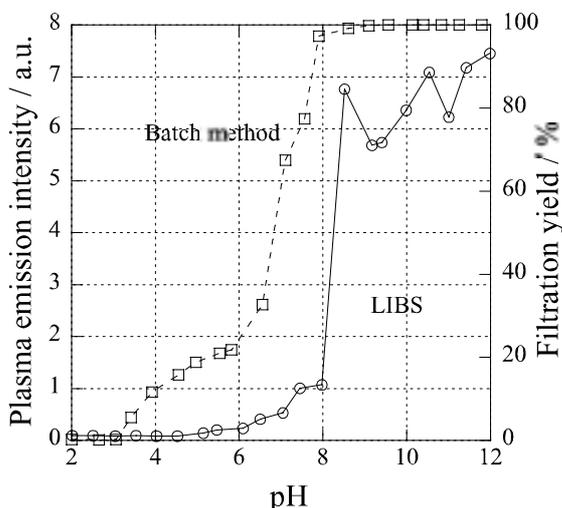


図6 Eu(III)/TiO₂懸濁水の発光強度のpH依存性

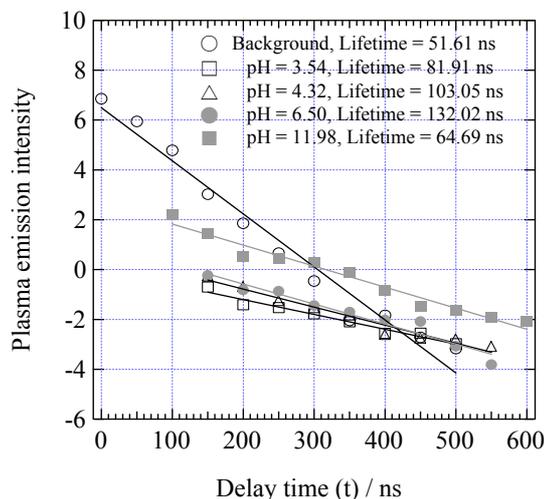


図7 Eu(III)/TiO₂懸濁水のEu発光強度の経時変化

4. Euの固相およびTiO₂微粒子に吸着したEu(III)イオンからの発光の時間分解測定

TiO₂粒子に吸着したEu(III)イオンの発光の時間応答を明らかにするために、Eu(III)/TiO₂懸濁水の時間分解測定を行うとともに、TiO₂粒子に吸着したEu(III)イオンの発光寿命を評価した。図7は、Eu(III)/TiO₂懸濁水のEu発光強度の経時変化で、t=0は溶媒水分子のプラズマ再結合輻射に由来するバックグラウンド発光が最

大であるときの時刻である。

Eu(III)/TiO₂ 懸濁水の発光寿命は、3.5 < pH < 7.0 では pH の上昇とともに長くなっていた。しかしながら、pH = 12 では逆に短くなっていた。3.5 < pH < 7.0 と pH = 12 では、それぞれ Eu(III)イオンの TiO₂ 粒子への吸着と Eu(II)の固相生成が起こっているため、Eu(III)イオンの TiO₂ 粒子への吸着が進行すると発光寿命が長くなり、Eu の固相が生成すると発光寿命が短くなると考えられた。この結果より、Eu の発光寿命は、水溶液中における Eu の化学状態によって変化することが示唆された。また、Eu の固相からの発光と、TiO₂ 粒子に吸着した Eu(III)イオンからの発光では、発光が観測され始める時間遅れに違いが見られ、前者の方が 50 ns ほど早かった。これは微粒子化した Eu はレーザーパルスのエネルギーを直接受け取ってブレイクダウンしているのに対して、吸着イオンはブレイクダウンした TiO₂ 粒子から間接的にエネルギーを受け取ってブレイクダウンしている事に由来すると考えられる。この時間遅れの変化を利用して微粒子の状態分析を行ったり、真性コロイド・擬似コロイドを区別して測定できる可能であると考えられた。

5. 結論

本研究では、Al₂O₃、CaCO₃、Eu₂O₃ の単成分系および多成分系懸濁水試料のプラズマ発光を LIBS により測定し、発光強度の金属濃度依存性を検討する事により、単成分系でも多成分系でも同じ濃度領域での定量測定/分析が可能である事を示した。また、Eu(III)水溶液および Eu(III)/TiO₂ 懸濁水の LIBS 測定を行い、その発光強度の pH 依存性を評価する事によって、LIBS が水溶液中における Eu(III)の固相生成挙動および Eu(III)イオンの TiO₂ 粒子への吸着挙動の解明に有効な手法である事を明らかにした。さらに、Eu(III)/TiO₂ 懸濁水の時間分解測定を行い、発光寿命を評価する事により、Eu のブレイクダウンプラズマ発光寿命は、水溶液中における Eu(III)の存在状態によって変化することを示唆した。